

Elektrochemie

1/31
k08

Předmět elektrochemie:

- disociace (roztoky elektrolytů, taveniny solí)
- vodivost
- jevy na rozhraní s/l, l/l: elektrolyza, články

Vodiče:

- I. třídy – vodivost způsobena pohybem elektronů uvnitř mřížky (kovy, grafit, polovodiče)
- II. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů (iontové roztoky, taveniny solí)
- III. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů a volných elektronů (plazma)

Směr proudu:

- Konvenční proud je směr, kterým se pohybují kladné částice.
- V kovu se elektrony pohybují opačným směrem než elektrický proud.

Elektrody a katoda

3/31
k08

- **anoda** = elektroda, do které přitéká konvenční proud
chemie: na které dochází k **oxidaci**
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
- **katoda** = elektroda, ze které odtéká konvenční proud
chemie: na které dochází k **redukci**
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

Oxidace a redukce jsou v článku odděleny, převod náboje se uskutečňuje uzavřením obvodu.

Konvenční proud je směr, kterým se pohybují kladné částice.

Elektrolytický a galvanický článek

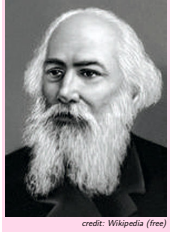
2/31
k08

Řada napětí kovů (Beketov, cca 1860):



Článek = soustava složená ze dvou elektrod a elektrolytu, kterou prochází či může procházet elektrický proud

- elektrolytický článek – dodávám energii, abych uskutečnil reakci
- galvanický článek – získávám energii
- galvanický článek rovnovážný

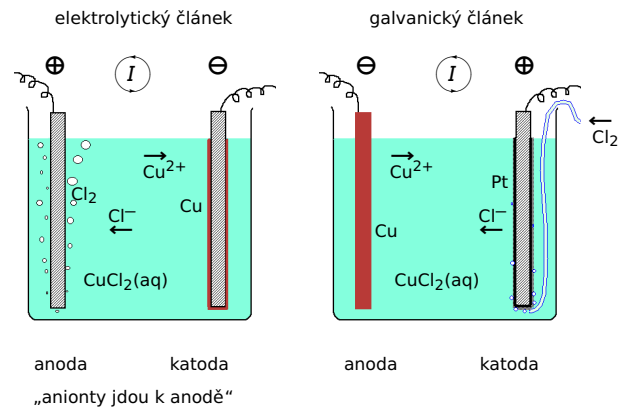


credit: Wikipedia (free)

Elektrody a katoda

Anoda a katoda

4/31
k08



anoda katoda anoda katoda

„aniony jdou k anodě“

Galvanické články: elektrody, konvence

5/31
k08

Elektrody (= poločlánky) mohou být odděleny pórovitou přepážkou, solným můstkem, membránou aj.

- Katoda \oplus je vpravo (redukce)
- Anoda \ominus je vlevo (oxidace)
 - \ominus záporná elektroda (anoda)
 - \oplus kladná elektroda (katoda)
 - | fázové rozhraní
 - : kapalinové rozhraní (pórovitá přepážka)
 - || solný můstek
 - :: polopropustná membrána

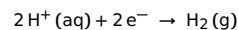
Příklady:

- $\text{Cu(s)} \mid \text{CuCl}_2(c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Cl}_2(p = 95 \text{ kPa}) \mid \text{Pt} \oplus$
- $\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{NaCl}(4 \text{ mol kg}^{-1}) \mid \text{Na(Hg)} \mid \text{NaCl}(0.1 \text{ mol kg}^{-1}) \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag(s)} \oplus$
- $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{2+}(0.1 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Sn}^{4+}(0.01 \text{ mol dm}^{-3}) \parallel \text{Fe}^{3+}(0.2 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Fe} \oplus$

Rovnovážné napětí článku I

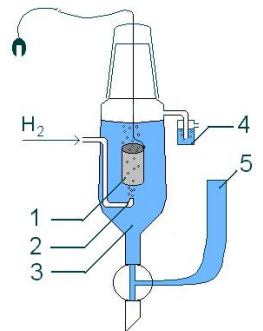
6/31
k08

- Starší názvy: elektromotorické napětí, elektromotorická síla (EMS), cell potential (electromotive force, emf)
- Nutno měřit v bezproudovém stavu (vyvážený můstek, citlivý voltmetr)
- Nelze měřit napětí jedné elektrody \Rightarrow nula se definuje pomocí **standardní vodíkové elektrody**, což je elektroda s reakcí



kde $a_{\text{H}^+} = 1$ (pH=0)
a $a_{\text{H}_2} = 1$ ($p_{\text{H}_2} = p^{\text{st}}$).

- Realizace vodíkové elektrody: platinový plíšek pokrytý platinovou černí, sycený vodíkem
- značení: E , \mathcal{E} , $\Delta\phi$; ve fyzice U

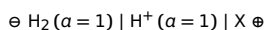


credit: wikipedia

Rovnovážné napětí článku II

7/31
k08

Elektrodový potenciál elektrody X je roven napětí článku



Pozn.: je to vždy **redukční potenciál**

Standardní (redukční) potenciál elektrody: všechny látky účastníci se reakce mají jednotkové aktivity.

Příklady: $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} = 0.337 \text{ V}$, $E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1.360 \text{ V}$ (při 25 °C)

Jestliže reakce píšeme tak, jak probíhají, když článek dává proud: reakce = (redukce na katodě) + (oxidace na anodě)

$$E = E_{\text{katoda}}^{\text{red}} + E_{\text{anoda}}^{\text{ox}}$$

Jestliže reakce píšeme redukčně:

reakce = (redukce na katodě) – (redukce na anodě)

$$E = E_{\text{katoda}}^{\text{red}} - E_{\text{anoda}}^{\text{red}}$$

Termodynamika vratného článku

8/31
k08

Vratnost = děje lze obrátit malou změnou napětí od rovnovážného – žádné parazitní reakce (rozpuštění kovu), difuze či převod přes kapalinové rozhraní aj.

$$\Delta_r G_m = W_{\text{el}} \quad [p, T]$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} \equiv -zFE^{\ominus}$$

$$\Delta_r G_m = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^{\ominus} + \sum_i \nu_i RT \ln a_i$$

$$W_{\text{el}} = -qE = -zFE$$

\Rightarrow **Nernstova rovnice**

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Rovnovážná konstanta:

$$K = \exp[-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT] = \exp[zFE^{\ominus}/RT]$$

Výpočet E^{\ominus} z tabulkových hodnot

$$E^{\ominus} = E_{\text{katoda}}^{\ominus, \text{red}} + E_{\text{anoda}}^{\ominus, \text{ox}} = E_{\text{katoda}}^{\ominus, \text{red}} - E_{\text{anoda}}^{\ominus, \text{red}}$$

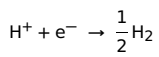
Nernstova rovnice 9/31 k08

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

• $\Delta_r G < 0$ tj. $E > 0 \Rightarrow$ článek dává proud (dle konvence, tj. \ominus vpravo)
 $E = 0$ tj. $\Delta_r G = 0 =$ vybitý článek (rovnováha) – **nezaměňujte s rovnovážným napětím (vyvážený článek)**

• $E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = -E^\ominus_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}$ (oxidace) ale $E^\ominus_{\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-} = E^\ominus_{\frac{1}{2}\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}$

• vodíková elektroda vpravo (katoda) při 25 °C: $\ln x = \ln(10^{\log x}) = \ln 10 \cdot \log x$
 anoda necitlivá na H^+ , H_2 $\log \equiv \log_{10}$



$$E = 0 - \frac{RT}{1F} \ln \frac{a(\text{H}_2)^{1/2}}{a(\text{H}^+)} - E^\ominus_{\text{anoda}} = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+)$$

$$= \text{const} + \ln 10 \frac{RT}{F} \log a(\text{H}^+) = -0.05916 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

Redukční potenciály mezi různými oxidačními čísly + 11/31 k08

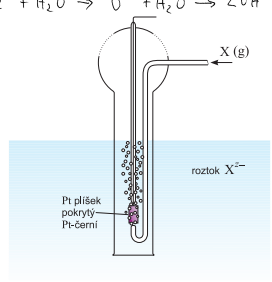
Příklad.
 $E^\ominus(\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}) = -0.913 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}) = -0.744 \text{ V}$.
 Vypočtete $E^\ominus(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+})$.

Nesčítají se volty (E jsou intenzivní veličiny), ale Gibbsovy energie!

$$\begin{array}{l} \text{Cr}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr} \quad \Delta_r G_m^\ominus = -2F \cdot (-0.913 \text{ V}) \\ \text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr} \quad \Delta_r G_m^\ominus = -3F \cdot (-0.744 \text{ V}) \\ \hline \text{Cr}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+} \quad \Delta_r G_m^\ominus = -1F \cdot E^\ominus(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}) \\ \hline -1F \cdot E^\ominus(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}) = -3F \cdot (-0.744 \text{ V}) + 2F \cdot (-0.913 \text{ V}) \\ E^\ominus(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}) = 3 \cdot (-0.744 \text{ V}) - 2 \cdot (-0.913 \text{ V}) = \underline{-0.406 \text{ V}} \end{array}$$

Elektrody prvního druhu 13/31 k08

- kationtová, kovová
 oxidačně: $\ominus \text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$, redukčně: $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn} \ominus$
 pozn.: nikoliv Fe, Al + ionty – pokryjí se oxidem
- kationtová, amalgamová
 ox.: $\ominus \text{Na}(\text{Hg})|\text{Na}^+$, red.: $\text{Na}^+|\text{Na}(\text{Hg}) \ominus$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} | + \text{H}_2 \text{O}$
 $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- + \text{H}_2 \text{O} \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2 \text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^-$
 $E_{\text{Na}^+|\text{Na}} = E^\ominus_{\text{Na}^+|\text{Na}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}}(\text{Hg})}{a_{\text{Na}^+}}$
 Je-li amalgám kovem M nasycen, pak $a_{\text{M}}(\text{Hg})=1$
- kationtová plynová: vodíková
- aniontová plynová: chlorová, kyslíková \rightarrow
- aniontová nekov/ionty: $\text{Br}^-|\text{Br}_2|\text{Pt} \ominus$



Termodynamika vratného článku II 10/31 k08

- koná se elektrická práce W_{el}
- vratný děj za $[p, T]$

$$\Delta_r S_m = - \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_r H_m = -T^2 \left(\frac{\partial (\Delta_r G_m / T)}{\partial T} \right)_p = zFT^2 \left(\frac{\partial (E/T)}{\partial T} \right)_p$$

$$Q_m = T \Delta_r S_m \quad (2. \text{ zákon pro vratné děje})$$

Zrada! $\Delta_r U = Q + W = Q - p \Delta_r V + W_{\text{el}}$
 $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) \stackrel{[p]}{=} \Delta_r U + p \Delta_r V = Q + W_{\text{el}}$

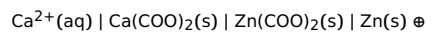
Vztah $Q = \Delta_r H$ platí pouze tehdy, koná-li se jen objemová práce ($W_{\text{jiná}} = 0$).

A stejně pro standardní veličiny ($p = p^{\text{st}}$, jednotkové aktivity), např.:

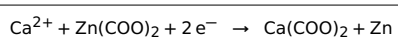
$$\Delta_r S_m^\ominus = - \left(\frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p$$

Kuriozita: elektrody třetího druhu + 15/31 k08

Pozor, názvosloví není jednotné!



Tři reakce:

$$\begin{array}{l} \text{Ca}^{2+} + (\text{COO})_2^{2-} \rightarrow \text{Ca}(\text{COO})_2 \\ \text{Zn}(\text{COO})_2 \rightarrow (\text{COO})_2^{2-} + \text{Zn}^{2+} \\ \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \end{array}$$


$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ca}^{2+}}}$$

Takto se dá změřit $c_{\text{Ca}^{2+}}$ – elektroda $\text{Ca}|\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ totiž neexistuje, protože Ca se ve vodě rozpouští.

(Výhodnější jsou však iontově selektivní elektrody.)

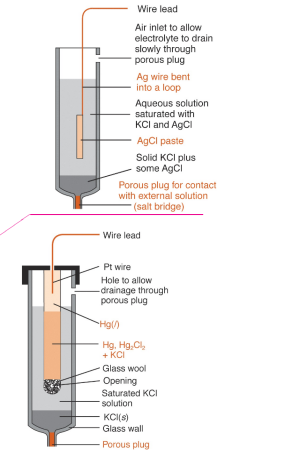
Přírodopis elektrod 12/31 k08

- prvního druhu (jediná reakce mezi materiálem elektrody a iontem)
 - kationtové, aniontové
 - kovové, amalgamové (kov v Hg), nekovové, plynové
- druhého druhu (nerozp. sůl – dvě reakce)
- třetího druhu (dvě soli – tři reakce)
- redox (mezi dvěma oxidačními stupni)
- iontově selektivní



Elektrody druhého druhu 14/31 k08

- chloridostříbrná (argentochloridová)
 $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag} \ominus$
 $\text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$
 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$
 $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$
 $E_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-} = E^\ominus_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$
 $= E^\ominus_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$
- kalomelová
 $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} \ominus$
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$

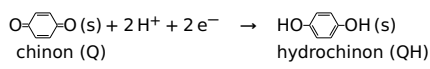


Pictures by: Analytical chemistry – an introduction, 7th edition, Harcourt College, 2000

Redox elektrody 16/31 k08

- různé oxidační stupně kovu:
 $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+} | \text{Pt} \ominus$
 $\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$

• chinhydronová (quinhydrone) elektroda (pH 1–8):
 chinon (p-benzochinon, *quinone*) + hydrochinon 1:1, nasyc. \ominus v pufru



Nernstova rovnice pro poločlánek:

$$E_{\text{Q}|\text{QH}} = E^\ominus_{\text{Q}|\text{QH}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{QH}}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} = E^\ominus_{\text{Q}|\text{QH}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$\approx (0.699 - 0.059 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

Využití: měření pH

Iontově selektivní elektrody

17/31
k08

Membrána propustná jen pro některé ionty

Skleněná elektroda

Membrána ze speciálního tenkého skla „propouští H^+ “ (přesněji: převod pomocí Na^+ aj.).
Rozdíl chemického potenciálu na obou stranách membrány:

$$\mu(H^+, \ominus) - \mu(H^+, \oplus) = \frac{1}{RT} \ln \frac{a(H^+, \oplus)}{a(H^+, \ominus)}$$

je v rovnováze kompenzován elektrickou prací $-FE$.
Platí tedy opět Nernstova rovnice

$$E = \text{konst} - \frac{RT}{F} \ln a(H^+, \oplus) = \text{konst} - \frac{RT}{F} \cdot \ln 10 \cdot \text{pH}$$

Využití: měření pH (2–12) i dalších iontů



credit: www.ph-meter.info

referenční
argento-
chloridová
skleněná

credit: wikipedia

Přírodopis článků

18/31
k08

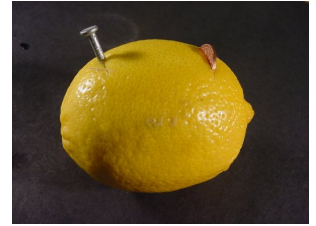
Podle zdroje ΔG :

- chemické články
- koncentrační články
 - elektrolytové
 - elektrodové

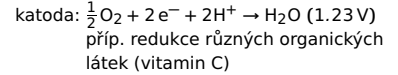
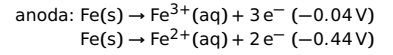
Podle převodu iontů membránou, solným můstkem aj.:

- bez převodu
- s převodem

Chemický článek bez převodu:



credit: payitweb.blogspot.com



Chemický článek bez převodu

[xcat ev/clanekagcl.ev] 19/31
k08

Jeden elektrolyt s ponořenými elektrodami.

Příklad. Na vrcholu Sněžky (1602 m n.m.) jsme do roztoku HCl ($c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$) ponořili platinovou elektrodu syčenou vodíkem a stříbrný drátek pokrytý AgCl. Standardní redukční napětí argentschloridové elektrody je $0.222 V$ ($p^{st} = 101325 \text{ Pa}$). Jaké napětí naměříme? V TV hlásili tlak 999 mbar (přepočteno na hladinu moře). Teplota vzduchu ($\bar{M} = 29 \text{ g mol}^{-1}$) byla $25^\circ C$.



$$p = 83128 \text{ Pa}$$

$$0.4561 V = \Delta E$$

$$0.4616 V \text{ (Debye-Hückel)}$$

Výpočet

20/31
k08



$$p = p_{\text{moře}} \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right) = p_{\text{moře}} \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

$$= 99900 \text{ Pa} \times \exp\left(-\frac{0.029 \times 9.8 \times 1602}{8.314 \times 298.15}\right) = 83128 \text{ Pa}$$

Vlevo: $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$:

$$E_{\text{anoda}}^{\ominus, \text{red}} = E_{AgCl|Ag|Cl^-}^{\ominus} - \frac{RT}{1F} \ln[Cl^-] = 0.222 - \frac{8.314 \times 298.15}{96485} \ln 0.01 = 0.3403 V$$

Vpravo: $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$:

$$E_{\text{katoda}}^{\ominus, \text{red}} = 0 - \frac{RT}{1F} \ln \frac{\sqrt{p(H_2)/p^{st}}}{[H^+]} = -\frac{8.314 \times 298.15}{96485} \ln \frac{\sqrt{83128/101325}}{0.01} = -0.1157 V$$

$$E = E_{\text{katoda}}^{\ominus, \text{red}} - E_{\text{anoda}}^{\ominus, \text{red}} = -0.1157 - 0.3403 = -0.4561 V$$

To je ale záporné \Rightarrow musíme prohodit katodu a anodu



Chemický článek s převodem

21/31
k08

Kapalinové rozhraní (stabilizované gravitačně a elektrolyzou), pórovitá přepážka (:).

V principu nevratné děje (difúze)

\Rightarrow kapalinový (difúzní) potenciál.

Omezí se solným můstkem (||).

Při výpočtu můstek ignorujeme.

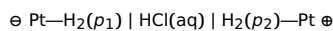
Polopropustná membrána

Příklad:



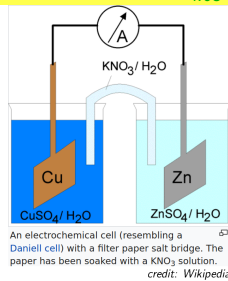
Kuriozita: Elektrodový koncentrační článek

Příklad:



$$E_{\text{katoda}}^{\ominus, \text{red}} = 0 - \frac{RT}{1F} \ln \frac{\sqrt{p(H_2)/p^{st}}}{[H^+]}$$

\Rightarrow Uvedená polarita je pro $p_1 > p_2$



An electrochemical cell (resembling a Daniell cell) with a filter paper salt bridge. The paper has been soaked with a KNO_3 solution. credit: Wikipedia

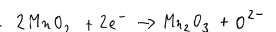
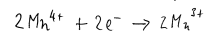
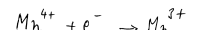
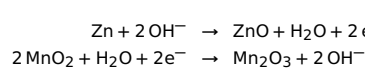
Baterie

22/31
k08

„baterie“ = soustava elektrochemických článků

Nejobvyklejší typy:

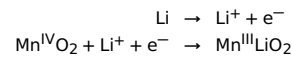
Alkalický článek (Zn prášek, burel + uhlík)



Lithiové články (lithium je lehké a má vysoký potenciál)

Elektrolyt = sůl (např. $LiBF_4$) v organickém polárním rozpouštědle.

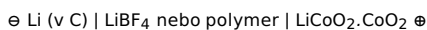
Různé varianty, např.:



Akumulátory

23/31
k08

Li-ion, Li-polymer (80–200 Wh/kg): Li je v C (max. 1 Li v 6 C)

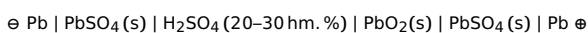


Kladná elektroda např. (ve vybité formě) $LiCoO_2$ = vrstvy CoO_2 interkalované vrstvami Li^+ . Nabíjení: Li^+ do roztoku, Co^{III} na Co^{IV}

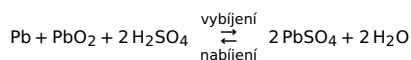
Ni-MH: vodík v metal hydridu ($M = LaNi_5, CeAl_5, TiNi_2 \dots$)



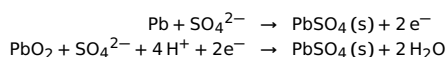
olověný akumulátor (velký proud, 30–40 Wh/kg)



Celková reakce je



a po rozepsání na anodu a katodu



Průtokový akumulátor

24/31
k08

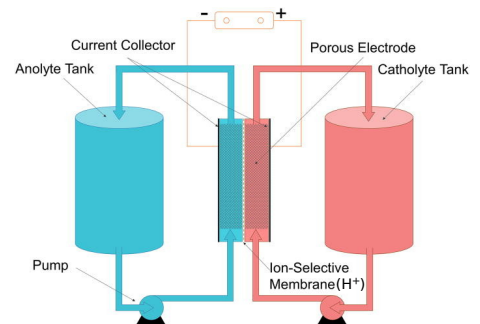
vanadový redoxní průtokový akumulátor

stacionární, malá hustota energie (20 Wh/kg), dlouhá životnost

anoda: $V^{2+} \rightarrow V^{3+}$

katoda: $VO_2^+ \rightarrow VO^{2+}$ ($V^{5+} \rightarrow V^{4+}$)

při nabíjení opačně

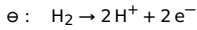


credit: doi:10.1116/1.4983210

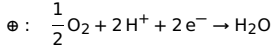
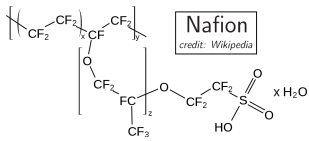
Palivové články

25/31
k08

např. kyslík + vodík



protony prochází membránou



drahé katalyzátory (Pt)
požadavky na čistotu (CO)



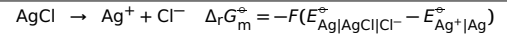
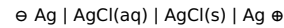
článek na isopropanol

Součin rozpustnosti

26/31
k08

Příklad. Stanovte součin rozpustnosti AgCl ze standardních redukčních potenciálů při 25 °C.

Data: $E^\ominus(\text{Ag}|\text{Ag}^+) = 0.799\text{ V}$, $E^\ominus(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-) = 0.222\text{ V}$.



$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-}^\ominus - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus)\right] = 1.76 \times 10^{-10}$$

Pro článek nakrátko (virtuální Ag v \ominus AgCl) přejde Nernstova rovnice

$$E = 0 = (E_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-}^\ominus - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus) - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+})$$

v podmínku rovnováhy

$$a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+} = K_s$$

Kinetika elektrodoých dějů

27/31
k08

Elektrodoá reakce:

1. difuze výchozích látek k elektrodě,
2. reakce ve vrstvě roztoku, která těsně přiléhá k povrchu elektrody),
3. adsorpce výchozích látek na elektrodě,
4. přenos elektronů mezi adsorbovanými molekulami či ionty výchozích látek a elektrodou,
5. desorpce produktů z elektrody,
6. reakce ve vrstvě roztoku, která těsně přiléhá k povrchu elektrody),
7. difuze produktů směrem od elektrody.

Když to někde vážne (řídící děj), nastává **polarizace elektrod**:

- koncentrační polarizace (1., 7.)
- chemická polarizace („otrava“ produkty reakce)

Přepětí

28/31
k08

Přepětí (*overpotential*) η je napětí, o které musíme zvýšit napětí oproti rovnovážnému, aby probíhala elektrolyza.
(Elektrochemická analogie aktivační energie.)

- závisí na materiálu elektrod
(vodík na Pt černici: -0.07 V , Pt: -0.16 V , Pb: -0.71 V , Hg: -0.85 V)
- klesá mírně s teplotou
- závisí poněkud na proudové hustotě ($\eta \approx a + b \ln j$)
- zvyšuje spotřebu energie při elektrolyze
- ⊕ vysoké přepětí vodíku na kovech umožňují vybijet i méně ušlechtilé kovy (elektrolýza, Pb akumulátor); některé látky (i bio) katalyzují vývoj vodíku \Rightarrow přepětí lze využít analyticky

Koroze a obrana

29/31
k08

Koroze

- anodická fáze: kov se rozpouští (a nabíjí se \ominus)
- katodická fáze: kov se usazuje (a nabíjí se \oplus)

Katodická ochrana:

- pasivní – vodivě připojíme anodu z méně ušlechtilého kovu (Zn, Al), která se bude rozpouštět a vytvoří na chráněném kovu záporné napětí; galvanizační („ztracená“) anoda (*sacrificial anode*) (lodě).
- aktivní – chráněný kov nabijeme \ominus , rozpouští se anoda \oplus (trubky v zemi, až 50 V a 50 A)

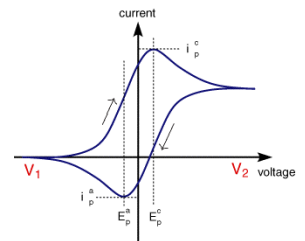


credit: Rami Kaupp (Wikimedia Commons)

Elektroanalytické metody

30/31
k08

- coulometrie – měří se proud či náboj pro danou chemickou přeměnu
– stanovení prošlého náboje (kalibrace ampérmetrů)
coulometrická titrace – (konst. proud, měřím čas do bodu ekvivalence)
- potenciometrie – měří se napětí (článek), v (téměř) bezproudovém stavu stanoví se aktivita/koncentrace látky a z ní např.:
– pH (skleněná elektroda, chinhydrónová, vodíková)
– koncentrace dalších iontů
– stanovení konstant kyselosti
– stanovení součinů rozpustnosti
– stanovení aktivitních koeficientů
– potenciometrické titrace (pH aj.)
- voltametrie – měří se závislost proudu na napětí:
– cyklická voltametrie (vpravo)
– polarografie



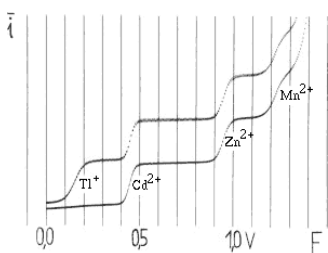
credit: <http://www.csb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching/notes/linear-sweep-and-cyclic-voltammetry-the-principles>

Polarografie

31/31
k08

Voltametrická technika se rtuťovou kapkovou elektrodou

- Lineární průběh E : citlivost do $1 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$
Problém: kapacitní proud
- Diferenciální pulsní polarografie (DPP): citlivost do $1 \times 10^{-7}\text{ mol dm}^{-3}$



Jaroslav Heyrovský

credits: <http://canov.jergem.cz/objevite/objev2/hey.htm>, picture of polarograph by Lukáš Moř, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4079721>